

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-337453

(43)Date of publication of application : 07.12.2001

(51)Int.Cl. G03F 7/037
 C08G 73/10
 C08K 5/00
 C08L 79/08
 G03F 7/022
 H01L 21/027
 H01L 21/312

(21)Application number : 2000-156666

(71)Applicant : HITACHI CHEMICAL DUPONT
MICROSYSTEMS LTD

(22)Date of filing : 26.05.2000

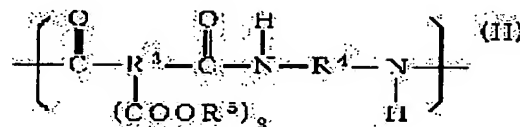
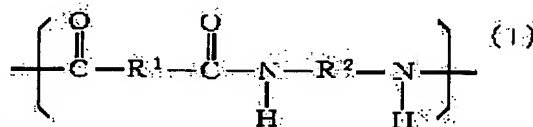
(72)Inventor : NUNOMURA MASATAKA
YAMAZAKI NORIYUKI
OE TADAYUKI
ANZAI TAKANORI
FUJIEDA NAGATOSHI

(54) PHOTSENSITIVE POLYMER COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING PATTERN AND ELECTRONIC PARTS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive heat resistant photosensitive polymer composition having a low dielectric constant and good adhesiveness to a substrate, a method for producing a pattern by which a pattern having a low dielectric constant and good adhesiveness to a substrate is obtained and electronic parts having high reliability because each of the parts has a pattern having a low dielectric constant and good adhesiveness to a substrate.

SOLUTION: The photosensitive polymer composition contains (a) a copolymer having structural units of an oxazole precursor of formula (I) (where R1 is a divalent organic group and R2 is a divalent organic group having a phenolic hydroxyl group) and structural units of an imide precursor of formula (II) (where R3 is a tetravalent organic group; R4 is a divalent organic group; and two symbols R5 are each H or a monovalent organic group) and (b) a compound which generates an acid under light. The method for producing a pattern includes a step for applying and drying the photosensitive polymer composition on a supporting substrate and successive steps for exposing, developing and heating the composition. Each of the electronic parts has a pattern obtained by the method as a surface protecting film or an interlayer dielectric.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-337453

(P2001-337453A)

(43) 公開日 平成13年12月7日 (2001.12.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
G 0 3 F 7/037	5 0 1	G 0 3 F 7/037	5 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 4 3
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	A 5 F 0 5 8
G 0 3 F 7/022		G 0 3 F 7/022	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-156666 (P2000-156666)

(22) 出願日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(71) 出願人 398008295

日立化成デュボンマイクロシステムズ株式会社

東京都渋谷区渋谷三丁目10番13号

(72) 発明者 布村 昌隆

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成デュボンマイクロシステムズ株式会社山崎開発センタ内

(72) 発明者 山崎 範幸

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成デュボンマイクロシステムズ株式会社山崎開発センタ内

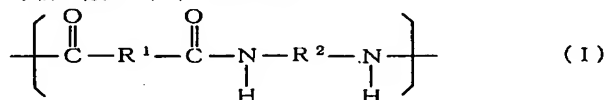
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性重合体組成物、パターンの製造法及び電子部品

(57) 【要約】

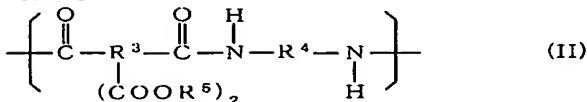
【課題】 誘電率が低く、かつ、基板との接着性が良いポジ型の耐熱性感光性重合体組成物、誘電率が低く、基板との接着性が良いパターンが得られるパターンの製造法を及び誘電率が低く、基板との接着性が良いパターンを有することにより、信頼性の高い電子部品を提供する。

【解決手段】 (a) 下記一般式 (I) で表されるオキサゾール前駆体の構造単位と、下記一般式 (II) で表さ*



(式中、R¹は2価の有機基を示し、R²はフェノール性水酸基を有する2価の有機基を示す)

【化2】



*れるイミド前駆体の構造単位とを有する共重合体と、

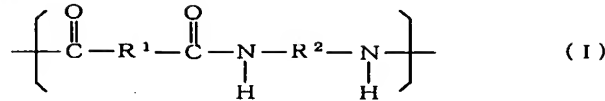
(b) 光により酸を発生する化合物を含有してなる感光性重合体組成物、この感光性重合体組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程、露光する工程、現像する工程及び加熱処理する工程を含むパターンの製造法及びこの製造法により得られるパターンを表面保護膜又は層間絶縁膜として有してなる電子部品。

【化1】

(式中、R³は4価の有機基を示し、R⁴は2価の有機基を示し、2つのR⁵は各々独立に水素原子又は1価の有機基を示す)

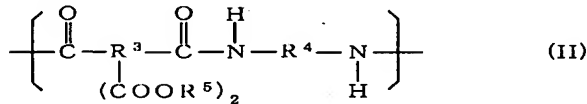
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 一般式 (I)



(式中、R¹は2価の有機基を示し、R²はフェノール性水酸基を有する2価の有機基を示す)で表されるオキサゾール前駆体の構造単位と、一般式 (II)

【化 2】



(式中、R³は4価の有機基を示し、R⁴は2価の有機基を示し、2つのR⁵は各々独立に水素原子又は1価の有機基を示す)で表されるイミド前駆体の構造単位とを有する共重合体と、(b)光により酸を発生する化合物を含有してなる感光性重合体組成物。

【請求項 2】 (a) 成分が、一般式 (I) で表されるオキサゾール前駆体の構造単位からなるブロックと、一般式 (II) で表されるポリイミド前駆体の構造単位からなるブロックとを有するブロック共重合体である請求項 1 記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 3】 (a) 成分が、一般式 (I) で表される構造単位の繰返し数mと一般式 (II) で表される構造単位の繰返し数nとの関係が、 $0.5 \leq m/(m+n) \leq 0.98$ である請求項 1 又は 2 記載の感光性重合体組成物。

【請求項 4】 (b) 成分が、o-キノンジアジド化合物である請求項 1、2 又は 3 記載の感光性重合体組成物。

【請求項 5】 (a) 成分 100 重量部に対して、(b) 成分 5~100 重量部を配合する請求項 1~4 の何れかに記載の感光性重合体組成物。

【請求項 6】 請求項 1~5 の何れかに記載の感光性重合体組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程、露光する工程、現像する工程及び加熱処理する工程を含むパターン製造法。

【請求項 7】 露光する工程において使用する光が、i 線である請求項 6 記載のパターンの製造法。

【請求項 8】 請求項 6 又は 7 記載の製造法により得られるパターンを表面保護膜又は層間絶縁膜として有してなる電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性重合体組成物及びこの組成物を用いたパターンの製造法並びに電子部品に関し、さらに詳しくは、加熱処理により半導体素子等の電子部品の表面保護膜、層間絶縁膜等として適用

*【化 1】

可能な耐熱性高分子となるポジ型感光性重合体組成物及びこの組成物を用いたパターンの製造法並びに電子部品に関する。

10 【0002】

【従来の技術】半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜には耐熱性及び機械特性が優れ、また、膜形成が容易であり、表面を平坦化できる等の利点から、ポリイミドが広く使用されている。ポリイミドを表面保護膜又は層間絶縁膜として使用する場合、スルーホール等の形成方法の1つは、ポジ型ホトレジストを用いるエッチングである。しかし、この方法では工程にはホトレジストの塗布や剥離が含まれ、煩雑であるという問題がある。そこで作業工程の合理化を目的に感光性を兼ね備えた耐熱性材料の検討がなされてきた。

20

【0003】感光性耐熱性重合体組成物に関しては、エステル結合により感光基を導入したポリイミド前駆体組成物(特公昭52-30207号公報等)、ポリアミド酸に化学線により2量化または重合可能な炭素-炭素二重結合及びアミノ基と芳香族ビスアジドを含む化合物を添加した組成物(特公平3-36861号公報等)などが知られている。

30

【0004】感光性耐熱性重合体組成物の使用に際しては、通常、溶液状態で基板上に塗布後乾燥し、マスクを介して活性光線を照射し、未露光部を現像液で除去し、パターンを形成する。しかし、上記の2つの組成物はネガ型であり、また、現像に有機溶剤を使用する。そのため、ポジ型ホトレジストを用いるエッチングプロセスからネガ型の感光性耐熱性材料に切り替えるためには、露光装置のマスクや現像設備の変更が必要になるという問題点がある。

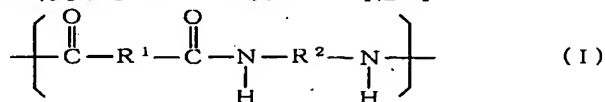
40

【0005】そこで、アルカリ水溶液で現像できるポジ型感光性耐熱性重合体組成物が検討され、例えば、フェノール性水酸基を含むポリアミド酸エステルとo-キノンジアジド化合物を含む組成物(特開平4-204945号公報)が知られている。しかし、最近配線が微細化するにつれ、配線遅延を改善する目的で誘電率がより低い耐熱性材料も要求されており、ポリイミドと同等の耐熱性を有し、誘電率がより低くなるポリベンゾオキサゾールの前駆体とo-キノンジアジド化合物を含む組成物(特公平1-46862号公報)が報告されている。しかし、この組成物の基板との接着性は悪く、半導体装置の不良原因となることがある。このように、誘電率が低く、基板との接着性が良いポジ型感光性重合体組成物は得られていないのが現状である。

【0006】

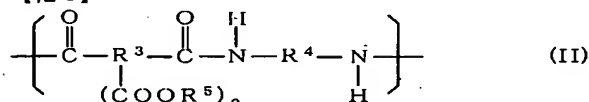
【発明が解決しようとする課題】本発明は前記した従来技術の問題点を克服するものである。すなわち、本発明は、誘電率が低く、かつ、基板との接着性が良いポジ型の耐熱性感光性重合体組成物を提供するものである。

【0007】また、本発明は、前記の、誘電率が低く、基板との接着性が良いパターンが得られるパターンの製*



(式中、 R^1 は2価の有機基を示し、 R^2 はフェノール性水酸基を有する2価の有機基を示す)で表されるオキサゾール前駆体の構造単位と、一般式(I)

【化4】



(式中、 R^3 は4価の有機基を示し、 R^4 は2価の有機基を示し、2つの R^5 は各々独立に水素原子又は1価の有機基を示す)で表されるイミド前駆体の構造単位とを有する共重合体と、(b)光により酸を発生する化合物を含有してなる感光性重合体組成物に関する。

【0009】また本発明は、前記(a)成分が、一般式(I)で表されるオキサゾール前駆体の構造単位からなるブロックと、一般式(II)で表されるポリイミド前駆体の構造単位からなるブロックとを有するブロック共重合体である感光性樹脂組成物に関する。

【0010】また本発明は、前記(a)成分が、一般式(I)で表される構造単位の繰返し数 m と一般式(II)で表される構造単位の繰返し数 n との関係が、 $0.5 \leq m/(m+n) \leq 0.98$ である感光性重合体組成物に関する。また本発明は、前記(b)成分が、オキノンジアジド化合物である感光性重合体組成物に関する。

【0011】また本発明は、前記(a)成分100重量部に対して、(b)成分5~100重量部を配合する感光性重合体組成物に関する。また本発明は、前記の何れかに記載の感光性重合体組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程、露光する工程、現像する工程及び加熱処理する工程を含むパターンの製造法に関する。

【0012】また本発明は、前記露光する工程において使用する光が、i線であるパターンの製造法に関する。さらに本発明は、前記の製造法により得られるパターンを表面保護膜又は層間絶縁膜として有してなる電子部品に関する。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明における(a)成分は、フェノール性水酸基等の酸性基を有することにより、現像

*造法を提供するものである。また、本発明は、誘電率が低く、基板との接着性が良いパターンを有することにより、信頼性の高い電子部品を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、(a)一般式(I)

【化3】

液として用いられるアルカリ水溶液に可溶であるが、露光後は(b)成分等の変化により、露光部の溶解速度が上がり、未露光部との溶解速度差が生じるので、パターンが形成できる。なお、アルカリ水溶液とは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、金属水酸化物、アミン等が水に溶解された、アルカリ性を呈する水溶液である。(a)成分はパターン形成後、加熱処理により耐熱性の表面保護膜又は層間絶縁膜となる。

【0014】本発明に使用される(a)成分は、一般式(I)で表される構造単位、即ちオキサゾール前駆体の構造単位と、一般式(II)で表される構造単位、即ちイミド前駆体の構造単位を有することで、パターンの形成性、誘電率、接着性等の点で良好な特性を有するものことができるが、一般式(I)で表されるオキサゾール前駆体の構造単位からなるブロックと、一般式(II)で表されるポリイミド前駆体の構造単位からなるブロックとを有するブロック共重合体であると誘電率の点でより好ましい。

【0015】前記一般式(I)において、 R^1 で示される2価の有機基とは、ジアミンと反応して、オキサゾール前駆体の構造を形成しうる、ジカルボン酸化合物又はその誘導体の残基であり、2価の芳香族基又は脂肪族基が好ましく、炭素原子数が4~40のものがより好ましく、炭素原子数が4~40の4価の芳香族基がさらに好ましい。芳香族基とは、芳香環(ベンゼン環、ナフタレン環等)を含む基をいう。2価の芳香族基としては、2個の結合部位はいずれも芳香環上に存在するものが好ましい。

【0016】前記一般式(I)において、 R^2 で示されるフェノール性水酸基を有する2価の有機基とは、ジカルボン酸化合物又はその誘導体と反応してポリオキサゾール前駆体の構造を形成しうる、フェノール性水酸基を有するジアミンのアミノ基を除いた残基であり、芳香族基が好ましく、炭素原子数が2~40の芳香族基が好ましい。ここで、芳香族基としては、アミノ基の2個の結合部位が芳香環上に直接存在するものが好ましく、この場合2個の結合部位は同一の芳香環に存在しても異なった芳香環に存在してもよい。また、フェノール性水酸基は1~8個有することが好ましく、これらも芳香環に直

接結合しているものが好ましい。

【0017】前記一般式 (II) において、 R^3 で示される 4 価の有機基とは、ジアミンと反応して、ポリイミド前駆体の構造を形成しうる、テトラカルボン酸、その二無水物又はそれらの誘導体の残基であり、4 価の芳香族基又は脂肪族基が好ましく、炭素原子数が 4~40 のものがより好ましく、炭素原子数が 4~40 の 4 価の芳香族基がさらに好ましい。芳香族基とは、芳香環（ベンゼン環、ナフタレン環等）を含む基をいう。4 価の芳香族基としては、4 個の結合部位はいずれも芳香環上に存在するものが好ましい。これらの結合部位は、2 組の 2 個の結合部位に分けられ、その 2 個の結合部位が芳香環のオルト位又はペリ位に位置するものが好ましい。前記の 2 組は同一の芳香環に存在してもよいし、各種結合を介して結合している別々の芳香環に存在してもよい。

【0018】前記一般式 (II) において、 R^4 で表される 2 価の有機基とは、テトラカルボン酸、その二無水物又はそれらの誘導体と反応してポリイミド前駆体の構造を形成しうる、ジアミンのアミノ基を除いた残基であり、芳香族基又は脂肪族基が好ましく、炭素原子数が 2~40 のものがより好ましく、芳香族基がさらに好ましく、 R^2 と同一でもよい。ここで、芳香族基としては、その 2 個の結合部位が芳香環上に直接存在するものが好ましく、この場合 2 個の結合部位は同一の芳香環に存在しても異なった芳香環に存在してもよい。

【0019】一般式 (II) において、 R^5 は水素原子又は一価の有機基であり、一価の有機基としては、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基が好ましく、炭素原子数 1~20 のものがより好ましい。

【0020】一般式 (I) の構造単位の繰り返し数を m 、一般式 (II) の構造単位の繰り返し数を n とした場合、 m と n の関係は、誘電率と接着性の点から $0.5 \leq m/(m+n) \leq 0.98$ であることが好ましい。

【0021】本発明における (a) 成分の分子量としては、重量平均分子量で 3,000~200,000 が好ましく、5,000~100,000 がより好ましい。分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて、値を得ることができる。

【0022】本発明において、(a) 成分は、例えば、ジカルボン酸ジハライド（クロリド、ブロミド等）とテトラカルボン酸ジエステルジハライド（クロリド、ブロミド等）と、フェノール性水酸基を有するジアミンと、さらに必要に応じてフェノール性水酸基を有しないジアミンとを反応させて得ることができる。この場合、反応は脱ハロゲン酸剤の存在下に、有機溶媒中で行うことが好ましい。

【0023】前記ジカルボン酸ジハライド、テトラカルボン酸ジエステルジハライドとしては、ジカルボン酸ジクロリド、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドが好

ましい。ジカルボン酸ジクロリドはジカルボン酸と塩化チオニルを反応させて得ることができる。テトラカルボン酸ジエステルジクロリドは、テトラカルボン酸二無水物とアルコール化合物を反応させて得られるテトラカルボン酸ジエステルと塩化チオニルを反応させて得ることができる。

【0024】前記ジカルボン酸化合物としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、*o*-フタル酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、2, 2'-ジフェニルジカルボン酸、ベンゾフェノン-4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、ベンゾフェノン-2, 2'-ジフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、2, 2'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、2, 2'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルフィド、2, 2'-ジカルボキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン、2, 2'-ジカルボキシジフェニルメタン、4, 4'-ジカルボキシジフェニルプロパン、2, 2'-ジカルボキシジフェニルプロパン、4, 4'-ジカルボキシジフェニルヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ジカルボキシジフェニルヘキサフルオロプロパン等の芳香族系ジカルボン酸が好ましく、これらを単独で又は 2 種以上組み合わせて使用することができる。

【0025】さらに、前記フェノール性水酸基を有するジアミンとしては、例えば、1, 3-ジアミノ-4-ヒドロキシベンゼン、1, 3-ジアミノ-5-ヒドロキシベンゼン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) プロパン、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン等の芳香族系ジアミンが好ましく、これらを単独で又は 2 種以上を組み合わせて使用される。

【0026】前記テトラカルボン酸二無水物としては、例えばピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、

1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物等の芳香族系テトラカルボン酸二酸無水物が好ましく、これらを単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0027】前記テトラカルボン酸ジエステル原料となるアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、イソアミルアルコール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール等のアルキルアルコール、フェノール、ベンジルアルコールなどが好ましく、これらを単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0028】さらに、前記フェノール性水酸基を有しないジアミンは、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、ベンジジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン等の芳香族ジアミン化合物が好ましく、これらを単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0029】また、2, 5-ジアミノ安息香酸、3, 4-ジアミノ安息香酸、3, 5-ジアミノ安息香酸、2, 5-ジアミノテレフタル酸、ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)メチレン、ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)エーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジカルボキシ-2, 2'-ジメチルビフェニル等のカルボキシル基を有するジアミンを単独で又は2種以上併用することができ、併用する場合、これらはジアミン化合物の総量中、15モル%以下で使用する

がより好ましい。

【0030】その他、耐熱性向上のために、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3-スルホンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-4-スルホンアミド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3'-スルホンアミド、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル-4-スルホンアミド、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-3-カルボキサミド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル-4-カルボキサミド、3, 4'-10-ジアミノジフェニルエーテル-3'-カルボキサミド、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル-4-カルボキサミド等のスルホンアミド基又はカルボキサミド基を有するジアミンを単独で又は2種以上併用することができ、併用する場合、これらはジアミン化合物の総量中、15モル%以下で使用する

【0031】前記テトラカルボン酸ジエステル化合物を合成する方法としては、例えば、前記テトラカルボン酸二無水物と前記アルコール化合物を有機溶剤中、塩基の存在下混合することにより得られる。

【0032】テトラカルボン酸二無水物とアルコール化合物の割合(モル比)は、前者/後者で1/2~1/2.5の範囲とするのが好ましく、1/2とすることが最も好ましい。また、テトラカルボン酸二無水物と塩基の割合(モル比)は、前者/後者で1/0.001~1/3の範囲とするのが好ましく、1/0.005~1/2とすることがより好ましい。この反応温度は10~60℃が好ましく、反応時間は3~24時間が好ましい。

【0033】ジカルボン酸クロリドやテトラカルボン酸ジエステルジクロリドを合成する方法は公知であり、例えば、有機溶剤に溶解したジカルボン酸やテトラカルボン酸ジエステルに塩化チオニルを滴下して反応させて得られる。ジカルボン酸又はテトラカルボン酸ジエステルと塩化チオニルの割合(モル比)は、前者/後者で1/1.1~1/2.5の範囲とするのが好ましく、1/1.4~1/2.2の範囲とするのがより好ましい。反応温度は-20~40℃が好ましく、反応時間は1~10時間が好ましい。

【0034】ポリオキサゾール前駆体とポリイミド前駆体の共重合体は、例えば、前記フェノール性水酸基を有するジアミンとピリジンなどの脱ハロゲン酸剤を有機溶剤に溶解し、有機溶剤に溶解したジカルボン酸クロリドとテトラカルボン酸ジエステルジハライドの混合物を滴下して反応させた後、水などの貧溶剤に投入し、析出物をろ別、乾燥することにより得られる。ジアミンの総量とジカルボン酸クロリドとテトラカルボン酸ジエステルジハライドの総量の割合(モル比)は、前者/後者で0.6/1~1/0.6の範囲が好ましく、0.7/1~1/0.7の範囲がより好ましい。反応温度は-20~40℃が好ましく、反応時間は1~10時間が好まし

い。脱ハロゲン酸剤と、ジカルボン酸クロリドとテトラカルボン酸ジエステルジハライドの総量の割合は、前者/後者(モル比)が、 $1.8/1 \sim 2.2/1$ の範囲が好ましく、 $1.9/1 \sim 2.1/1$ の範囲がより好ましい。

【0035】ポリオキサゾール前駆体とポリイミド前駆体の共重合体は、例えば、前記フェノール性水酸基を有するジアミンとピリジンなどの脱ハロゲン酸剤を有機溶剤に溶解し、有機溶剤に溶解したジカルボン酸クロリドを滴下して反応させた溶液と、前記フェノール性水酸基を有しないジアミンとピリジンなどの脱ハロゲン酸剤を有機溶剤に溶解し、有機溶剤に溶解したテトラカルボン酸ジエステルジハライドの混合物を滴下して反応させた溶剤を混合して反応させた後、水などの貧溶剤に投入し、析出物をろ別、乾燥することにより得られる。得られたポリマのうち、ブロック共重合体の割合(重量)が70%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましい。

【0036】なお、ブロック共重合体は、例えば、末端がクロリドであるポリオキサゾール前駆体と、末端がアミノ基であるポリイミド前駆体を有機溶媒中で反応させることによって製造できる。また、末端がアミノ基であるポリオキサゾール前駆体と末端がクロリドであるポリイミド前駆体を有機溶媒中で反応させることによって製造することができる。

【0037】本発明に使用される(b)成分である光により酸を発生する化合物は、感光剤であり、酸を発生させ、光の照射部のアルカリ水溶液への可溶性を増大させる機能を有するものである。その種類としては、 α -キノンジアジド化合物、アリールジアゾニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩などが挙げられ、特に制限はないが、 α -キノンジアジド化合物の感度が高く、好ましいものとして挙げられる。

【0038】 α -キノンジアジド化合物は、光により、カルボン酸に変化する部位を有する。この化合物は、例えば、 α -キノンジアジドスルホニルクロリド類とヒドロキシ化合物、アミノ化合物などを脱塩酸剤の存在下で縮合反応させることで得られる。前記 α -キノンジアジドスルホニルクロリド類としては、例えば、ベンゾキノーン-1, 2-ジアジド-4-スルホニルクロリド、ナフトキノーン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリド、ナフトキノーン-1, 2-ジアジド-4-スルホニルクロリド等が使用できる。

【0039】前記ヒドロキシ化合物としては、例えば、ヒドロキノン、レゾルシノール、ピロガロール、ビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェ

ノン、2, 3, 4, 2', 3'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン、4b, 5, 9b, 10-テトラヒドロ-1, 3, 6, 8-テトラヒドロキシ-5, 10-ジメチルインデノ[2, 1-a]インデン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどが使用できる。

【0040】アミノ化合物としては、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、 α -アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどが使用できる。

【0041】 α -キノンジアジドスルホニルクロリドとヒドロキシ化合物及び/又はアミノ化合物とは、 α -キノンジアジドスルホニルクロリド1モルに対して、ヒドロキシ基とアミノ基の合計が0.5~1当量になるように配合されることが好ましい。脱塩酸剤と α -キノンジアジドスルホニルクロリドの好ましい割合は0.95/1~1/0.95の範囲とされる。好ましい反応温度は0~40℃、好ましい反応時間は1~10時間とされる。

【0042】反応溶媒としては、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、N-メチルピロリドン等の溶媒が用いられる。脱塩酸剤としては、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カリウム、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジンなどがあげられる。

【0043】本発明の感光性重合体組成物において、(b)成分の配合量は、露光部と未露光部の溶解速度差と、感度の許容幅の点から、(a)成分100重量部に対して5~100重量部が好ましく、8~40重量部がより好ましい。本発明の感光性重合体組成物は、前記(a)成分、(b)成分及び必要に応じてその他の成分を溶剤に溶解して得ることができる。

【0044】溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-

ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチレンスルホン、γ-ブチロラクトン等の非プロトン性極性溶剤が好ましく、これらを単独で又は2種以上併用して用いられる。また、塗布性向上のため、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、メチルアミルケトン、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセレート等の溶剤を併用することができる。

【0045】本発明の感光性重合体組成物には、必要に応じて感度向上や現像時間短縮のため、フェノール性水酸基を有する化合物を使用しても良い。フェノール性水酸基を有する化合物の具体例としては、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メタン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 4', 4''-メチリデントリスフェノール、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、トリス(4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)エタン、2, 6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]-4-メチルフェノール、4, 4', 4'', 4'''-(1, 2-エタンジリデン)テトラキスフェノール、2, 2'-メチレンビス[6-[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]-4-メチルフェノール]、3, 3'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンゼンメタノール)、4, 4'-(1-メチルエチリデン)ビス[2-メチル-6-ヒドロキシメチルフェノール]、3, 3', 5,

*5', -テトラキス(ヒドロキシメチル)[(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジオール]、4, 4'-(1-メチルエチリデン)ビス[2, 6-ビス(ヒドロキシメチル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ビスヒドロキシメチルフェノール)、2, 6-ビス[(2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルフェニル)メチル]-4-メチルフェノール等が挙げられる。

【0046】本発明の感光性重合体組成物において、フェノール性水酸基を有する化合物の配合量は、現像時間と、未露光部残膜率の許容幅の点から、(a)成分100重量部に対して1~30重量部が好ましく、5~20重量部がより好ましい。

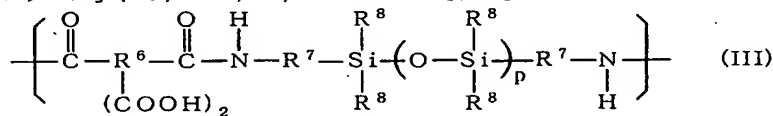
【0047】本発明においては、前記フェノール性水酸基を有する化合物とともに、アルカリ水溶液に対する(a)成分の溶解を阻害する効果のある化合物を用いることもできる。(a)成分の溶解を阻害する効果のある化合物を使用することにより、アルカリ水溶液で現像する際の未露光部の溶解速度が減少しフェノール性水酸基を有する化合物の効果と相まって露光部と未露光部の溶解度差が増大し、優れたパターンを形成することができる。

【0048】具体的には、ジフェニルヨードニウムニترات、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムブロマイド、ジフェニルヨードニウムクロリド、ジフェニルヨードニウムヨードライト等が使用できる。なお、これらの化合物は市販品として入手することができる。

【0049】本発明の感光性重合体組成物において、アルカリ水溶液に対する(a)成分の溶解を阻害する効果のある化合物の配合量は、感度と、現像時間の許容幅の点から、(a)成分100重量部に対して0.01~15重量部が好ましく、0.05~10重量部がより好ましい。

【0050】本発明の耐熱性感光性重合体組成物には、さらに必要に応じて接着助剤として、有機シラン化合物、アルミキレート化合物や一般式(III)

【化5】



(式中、R⁶は4価の有機基を示し、R⁷は2価の有機基を示し、R⁸は1価の有機基を示し、pは1以上の整数を示す)で表される繰り返し単位を有するポリアミド酸を含むことができる。

【0051】有機シラン化合物としては、例えば、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタ

クリロキシプロピルトリメトキシシラン、尿素プロピルトリエトキシシランなどがあげられる。アルミキレート化合物としては、例えば、トリス(アセチルアセトネート)アルミニウム、アセチルアセトネートアルミニウムジイソプロピレートなどがあげられる。

【0052】前記一般式(III)で示される繰り返し単位を有するシロキサン構造を有するポリアミド酸において、R⁶で示される4価の有機基とは、ポリイミドの原

料になるテトラカルボン酸二無水物の残基であり、4価の芳香族基又は脂肪族基が好ましく、炭素原子数が4～40のものがより好ましく、炭素原子数が4～40の4価の芳香族基がさらに好ましい。4価の芳香族基は、4個の結合部位がいずれも芳香環に存在することが好ましい。これらの結合部位は、2組の2個の結合部位に分けられ、その2個の結合部位が芳香環のオルト位またはペリ位に位置するものであることが好ましい。前記の2組は同一の芳香環上に存在していてもよいし、各種結合を介して結合している別々の芳香環上に存在していてもよい。

【0053】前記一般式(III)において、2つのR⁷で挟まれる部分はシリコーンジアミン化合物のアミノ基を除いた残基であり、この部分は全体として炭素原子数が6～40のものが好ましい。R⁷で示される2価の有機基としては、炭素原子数が1～10のものが好ましく、前記炭素原子数のアルキレン基、フェニレン基等が好ましいものとして挙げられ、2つのR⁷は同一でも異なってもよい。R⁸で示される1価の有機基としては、炭素原子数1～5の有機基が好ましく、前記炭素原子数のアルキル基又はフェニル基が好ましい。

【0054】接着助剤を用いる場合は、(a)成分100重量部に対して、0.1～20重量部が好ましく、0.5～10重量部がより好ましい。

【0055】本発明の感光性重合体組成物は、支持基板上に塗布し乾燥する工程、露光する工程、現像する工程及び加熱処理する工程を経て、ポリオキサゾールとポリイミドの共重合体のパターンとすることができる。

【0056】支持基板上に塗布し乾燥する工程では、ガラス基板、半導体、金属酸化絶縁体(例えばTiO₂、SiO₂等)、窒化ケイ素などの支持基板上に、この感光性重合体組成物をスピナーなどを用いて回転塗布後、ホットプレート、オープンなどを用いて乾燥する。

【0057】次いで、露光工程では、支持基板上で被膜となった感光性重合体組成物に、マスクを介して紫外線、可視光線、放射線などの活性光線を照射する。これらのうち、高い解像度のパターンを形成できるので、中でもi線(365nmの単色光)を用いた露光が好ましい。

【0058】現像工程では、露光部を現像液で除去することによりレリーフパターンが得られる。現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどのアルカリ水溶液があげられる。これらの水溶液の塩基濃度は、0.1～10重量%とされることが好ましい。

【0059】さらに上記現像液にアルコール類や界面活性剤を添加して使用することもできる。これらはそれぞ

れ、現像液100重量部に対して、好ましくは0.01～10重量部、より好ましくは0.1～5重量部の範囲で配合することができる。

【0060】次いで、加熱処理工程では、得られたレリーフパターンに好ましくは150～450℃の加熱処理をすることにより、オキサゾール環、イミド環や他に環状基を持つ耐熱性のポリオキサゾールとポリイミドの共重合体のレリーフパターンになる。

【0061】本発明の感光性重合体組成物は、半導体装置や多層配線板等の電子部品に使用することができ、具体的には、半導体装置の表面保護膜や層間絶縁膜、多層配線板の層間絶縁膜等の形成に使用することができる。本発明の半導体装置は、前記組成物を用いて形成される表面保護膜や層間絶縁膜を有すること以外は特に制限されず、様々な構造をとることができる。

【0062】本発明の半導体装置を製造する工程の一例を以下に説明する。図1は多層配線構造の半導体装置の製造工程図である。図1において、回路素子を有するSi基板等の半導体基板は、回路素子の所定部分を除いてシリコン酸化膜等の保護膜2で被覆され、露出した回路素子上に第1導体層が形成されている。前記半導体基板上にスピコート法等で層間絶縁膜としてのポリイミド樹脂等の膜4が形成される(工程(a))。

【0063】次に塩化ゴム系またはフェノールノボラック系の感光性樹脂層5が前記層間絶縁膜4上にスピコート法で形成され、公知の写真食刻技術によって所定部分の層間絶縁膜4が露出するように窓6Aが設けられている(工程(b))。

【0064】前記窓6Aの層間絶縁膜4は、酸素、四フッ化炭素等のガスを用いるドライエッチング手段によって選択的にエッチングされ、窓6Bがあげられている。ついで窓6Bから露出した第1導体層3を腐食することなく、感光樹脂層5のみを腐食するようなエッチング溶液を用いて感光樹脂層5が完全に除去される(工程(c))。

【0065】さらに公知の写真食刻技術を用いて、第2導体層7を形成させ、第1導体層3との電気的接続が完全に行われる(工程(d))。3層以上の多層配線構造を形成する場合は、上記の工程を繰り返して行い各層を形成することができる。

【0066】次に表面保護膜8が形成される。この図の例では、この表面保護膜を前記感光性重合体組成物をスピコート法にて塗布、乾燥し、所定部分に窓6Cを形成するパターンを描いたマスク上から光を照射した後アルカリ水溶液にて現像してパターンを形成し、加熱してポリオキサゾールイミド膜とする。このポリオキサゾールイミド膜は、導体層を外部からの応力、α線などから保護するものであり、得られる半導体装置は信頼性に優れる。なお、上記例において、層間絶縁膜を本発明の感光性重合体組成物を用いて形成することも可能であ

る。

【0067】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

【0068】実施例1

攪拌機、温度計を備えた0.3リットルのフラスコ中に、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物34.74g (0.112モル)、イソプロピルアルコール13.46g (0.224モル)、トリエチルアミン0.34g (0.00336モル)、N-メチルピロリドン (NMP) 144.6gを仕込、室温で120時間攪拌し反応させて、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジイソプロピルエステルのNMP溶液 (α) を得た。

【0069】次いで、攪拌機、温度計を備えた0.3リットルのフラスコ中に、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジイソプロピルエステルのNMP溶液 (α) 27.59g、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル16.53g (0.064モル) とNMP93.65gを仕込、室温で攪拌溶解した後、フラスコを0℃に冷却し、塩化チオニル17.13g (0.144モル) を滴下し30分反応させて、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジイソプロピルエステルジクロリドと4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテルジクロリドの混合溶液 (β) を得た。

【0070】次いで、攪拌機、温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、NMP120.1gを仕込み、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン26.37g (0.072モル) を添加し、攪拌溶解した後、ピリジン22.78g (0.288モル) を添加し、温度を0~5℃に保ちながら、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジイソプロピルエステルジクロリドと4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテルジクロリドの混合溶液 (β) 154.90gを20分間で滴下した後、1時間攪拌を続けた。溶液を3lの水に投入し、析出物を回収、洗浄した後、減圧乾燥してポリベンゾオキサゾール前駆体とポリイミド前駆体の共重合体 (γ) を得た。なお、得られた共重合体の重量平均分子量 (GPC法により測定し、標準ポリスチレン換算した値) は、27,000であった。

【0071】ポリベンゾオキサゾール前駆体とポリイミド前駆体の共重合体 (γ) 15.00g、トリス (4-ヒドロキシフェニル) メタンとナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホニルクロリドを1/3のモル比で反応させたオルトキノンジアジド化合物1.80g、トリス (4-ヒドロキシフェニル) メタン1.65g、ジフェニルヨードニウムニトラート0.15g、尿素プロピルトリエトキシシランの50%メタノール溶液0.90gを、 γ -ブチロラクトン24.47gに攪拌溶解し

た。この溶液を3 μ m孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過して感光性重合体組成物を得た。

【0072】得られた感光性重合体組成物をシリコンウェハ上にスピンナーを使用して回転塗布し、ホットプレート上120℃で3分間加熱乾燥を行い、7.5 μ mの塗膜を得た。この塗膜に露光機としてi線ステッパ (キャノン製) を用い、レティクルを介し、100~500mJ/cm²の露光をした。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし20秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してレリーフパターンを得た。パターン観察により、適正露光量は350mJ/cm²と判断された。

【0073】得られたレリーフパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理したところ、良好なポリベンゾオキサゾールとポリイミドの共重合体膜のパターンを得られた。比誘電率は、パターンの無い膜上にアルミ電極を形成し、10kHzにおける静電容量を測定し、次式

【数1】 $\epsilon = C \cdot d / (\epsilon_0 \cdot S)$

(ϵ は比誘電率を示し、Cは静電容量を示し、dは測定した膜の厚さを示し、 ϵ_0 は真空中の誘電率を示し、Sはアルミ電極の面積を示す) により計算したところ、3.11であった。基板との接着性は基盤目試験法 (JIS K5400) で調べたところ剥離は起きなかった。

【0074】実施例2

攪拌機、温度計を備えた0.3リットルのフラスコ中に、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル16.53g (0.064モル) とNMP93.65gを仕込み、室温で溶解した後、フラスコを0℃に冷却し、塩化チオニル14.27g (0.120モル) を滴下し30分間反応させて、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテルジクロリドの溶液 (δ) を得た。

【0075】次いで、攪拌機、温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、NMP120.1gを仕込み、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン23.44g (0.064モル) を添加し、攪拌溶解した後、ピリジン20.25g (0.256モル) を添加し、温度を0~5℃に保ちながら、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテルジクロリドの溶液 (δ) 124.45gを20分間で滴下した後、1時間攪拌を続け、ポリベンゾオキサゾール前駆体の溶液 (ϵ) を得た。

【0076】次いで、攪拌機、温度計を備えた0.3リットルのフラスコ中に、実施例1で得た3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジイソプロピルエステルの溶液 (α) 27.59gを仕込み、フラスコを0℃に冷却し、塩化チオニル2.86g (0.024モル) を滴下し30分間反応させ、次いで、NMP14.96gとピリジン2.53g (0.032モル) にビス (4-アミノフェノキシフェニル) プロパン3.

28 g (0.008モル)を溶解した溶液を5分間で滴下した後、30分間攪拌を続けた。この溶液51.23 gを、ポリベンゾオキサゾール前駆体の溶液(ε)に30分間で滴下した後、1時間攪拌を続けた。この溶液を3リットルの水に投入し、析出物を回収、洗浄した後、減圧乾燥してポリベンゾオキサゾール前駆体とポリイミド前駆体のブロック共重合体(ζ)を得た。なお、得られた共重合体の重量平均分子量(GPC法により測定し、標準ポリスチレン換算した値)は、25,000であった。

【0077】ポリベンゾオキサゾール前駆体とポリイミド前駆体の共重合体(ζ)15.00g、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンとナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリドを1/3のモル比で反応させたオルトキノンジアジド化合物1.80g、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン1.65g、ジフェニルヨードニウムニトラート0.08g、尿素プロピルトリエトキシシランの50%メタノール溶液0.90gを、γ-ブチロラクトン24.47gに攪拌溶解した。この溶液を3μm孔のテフロン(登録商標)フィルタを用いて加圧濾過して感光性重合体組成物を得た。

【0078】得られた感光性重合体組成物をシリコンウェハ上にスピンナーを使用して回転塗布し、ホットプレート上120℃で3分間加熱乾燥を行い、7.5μmの塗膜を得た。この塗膜に露光機としてi線ステッパ(キャノン製)を用い、レティクルを介し、100~500 mJ/cm²の露光をした。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし40秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してレリーフパターンを得た。パターン観察により、適正露光量は350 mJ/cm²と判断された。

【0079】得られたレリーフパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理したところ、良好なポリベンゾオキサゾールとポリイミドの共重合体膜のパターンを得られた。実施例1と同様に比誘電率を測定したところ、3.06であった。基板との接着性は基盤目試験法で調べたところ剥離は起きなかった。

【0080】比較例1

攪拌機、温度計を備えた0.3リットルのフラスコ中に、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル20.66g(0.080モル)とNMP117.1gを仕込み、室温で溶解した後、フラスコを0℃に冷却し、塩化チオニル17.13g(0.144モル)を滴下し30分間反応させて、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテルジクロリドの溶液(η)を得た。

【0081】次いで、攪拌機、温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、NMP105.5gを仕込み、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン26.37g(0.072モル)を添加し、攪拌溶解した後、ピリジン22.78g(0.28

8モル)を添加し、温度を0~5℃に保ちながら、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテルジクロリドの溶液(η)を20分間で滴下した後、1時間攪拌を続けた。溶液を31リットルの水に投入し、析出物を回収、洗浄した後、減圧乾燥してポリベンゾオキサゾール前駆体(θ)を得た。なお、得られた共重合体の重量平均分子量(GPC法により測定し、標準ポリスチレン換算した値)は、29,000であった。

【0082】ポリベンゾオキサゾール前駆体とポリイミド前駆体の共重合体(θ)15.00g、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンとナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリドを1/3のモル比で反応させたオルトキノンジアジド化合物1.80g、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン1.65g、ジフェニルヨードニウムニトラート0.23g、尿素プロピルトリエトキシシランの50%メタノール溶液0.90gを、γ-ブチロラクトン24.47gに攪拌溶解した。この溶液を3μm孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過して感光性重合体組成物を得た。

【0083】得られた感光性重合体組成物をシリコンウェハ上にスピンナーを使用して回転塗布し、ホットプレート上120℃で3分間加熱乾燥を行い、7.6μmの塗膜を得た。この塗膜に露光機としてi線ステッパ(キャノン製)を用い、レティクルを介し、100~500 mJ/cm²の露光をした。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし30秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してレリーフパターンを得た。パターン観察により、適正露光量は350 mJ/cm²と判断された。

【0084】得られたレリーフパターンを窒素雰囲気下350℃で1時間加熱処理したところ、良好なポリベンゾオキサゾールとポリイミドの共重合体膜のパターンを得られた。実施例1と同様に比誘電率を測定したところ、3.04であった。基板との接着性は基盤目試験法で調べたところ全て剥離した。

【0085】比較例2

攪拌機、温度計を備えた0.3リットルのフラスコ中に、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジイソプロピルエステル(α)137.97gを仕込み、フラスコを0℃に冷却し、塩化チオニル17.13g(0.144モル)を滴下し30分間反応させて、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジイソプロピルエステルジクロリドの溶液(ι)を得た。

【0086】次いで、攪拌機、温度計を備えた0.3リットルのフラスコ中に、NMP14.96gを仕込み、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン26.37g(0.072モル)を添加し、攪拌溶解した後、ピリジン22.78g(0.28

3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジイソプロピルエステルジクロリドの溶液(ε)を20分間で滴下した後、1時間攪拌を続けた。溶液を3リットルの水に投入し、析出物を回収、洗浄した後、減圧乾燥してポリアミド酸エステル(κ)を得た。なお、得られた共重合体の重量平均分子量(GPC法により測定し、標準ポリスチレン換算した値)は、26,000であった。

【0087】ポリアミド酸エステル(κ)15.00g、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンとナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリドを1/3のモル比で反応させたオルトキノンジアジド化合物1.80g、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン1.65g、ジフェニルヨードニウムニトラート0.08g、尿素プロピルトリエトキシシランの50%メタノール溶液0.90gを、γ-ブチロラクトン24.4gに攪拌溶解した。この溶液を3μm孔のテフロンフィルタを用いて加圧濾過して感光性重合体組成物を得た。

【0088】得られた感光性重合体組成物をシリコンウエハ上にスピンナーを使用して回転塗布し、ホットプレート上120℃で3分間加熱乾燥を行い、7.5μmの塗膜を得た。この塗膜に露光機としてi線ステッパ(キヤノン製)を用い、レティクルを介し、100~500mJ/cm²の露光をした。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%水溶液を現像液とし60秒間パドル現像を行い、純水で洗浄してレリーフパターンを得た。パターン観察により、適正露光量は350

mJ/cm²と判断された。

【0089】得られたレリーフパターンを窒素雰囲気中350℃で1時間加熱処理したところ、良好なポリベンゾオキサゾールとポリイミドの共重合体膜のパターンを得られた。実施例1と同様に比誘電率を測定したところ、3.50であった。基板との接着性は基盤目試験法で調べたところ剥離は起きなかった。

【0090】

【発明の効果】本発明のボジ型の感光性重合体組成物は、アルカリ水溶液により現像可能であり、誘電率が低く、基板との接着性が良いものである。また、本発明のパターンの製造法によれば、前記の誘電率が低く基板との接着性が良いパターンが得られる。また、本発明の電子部品は、誘電率が低く基板との接着性が良いポリイミドパターンを表面保護膜又は層間絶縁膜として有することにより、信頼性が高いものである。

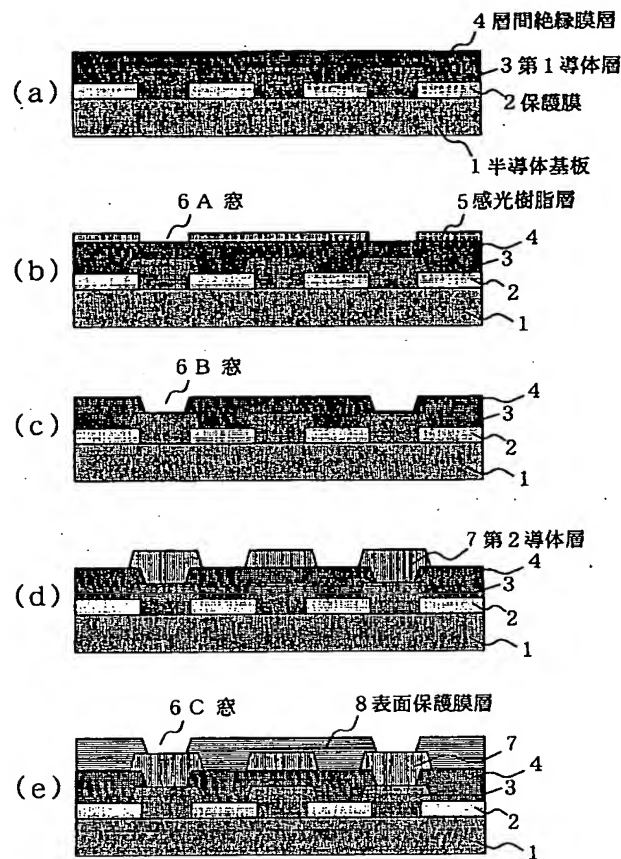
【図面の簡単な説明】

【図1】多層配線構造の半導体装置の製造工程図である。

【符号の説明】

- 1…半導体基板
- 2…保護膜
- 3…第1導体層
- 4…層間絶縁膜層
- 5…感光樹脂層
- 6A、6B、6C…窓
- 7…第2導体層
- 8…表面保護膜層

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷H01L 21/027
21/312

識別記号

F I

H01L 21/312

テマート (参考)

D

B

C

21/30

502R

(72) 発明者 大江 匡之
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成デュボンマイクロシステムズ株式会社山崎開発センタ内

(72) 発明者 安斎 隆徳
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成デュボンマイクロシステムズ株式会社山崎開発センタ内

(72) 発明者 藤枝 永敏
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成デュボンマイクロシステムズ株式会社山崎開発センタ内

F ターム(参考) 2H025 AA10 AA14 AA20 AB16 AB17
AC01 AD03 BE00 BE01 BF07
CB19 CB25
4J002 CM02 CM04 EB116 EQ016
EQ036 EV296 FD206 GP03
4J043 PA19 QB15 QB26 QB31 QB33
RA05 SA06 SA42 SA47 SA71
SB03 TA12 TA14 TA21 TA22
TA66 TA71 TB03 UA121
UA122 UA262 UB011 UB012
ZA60
5F058 AA08 AA10 AC02 AC04 AC08
AG01 AG03 AG09 AH02 AH03